19日本国特許庁

①特許出願公開

公開特許公報

昭53—23398

⑤ Int. Cl².C 08 G 18/83C 08 G 73/06

26(5) M 1

庁内整理番号 7133-45 7160-45 6911-45 砂公開 昭和53年(1978)3月3日

発明の数 2 審査請求 未請求

(全 13 頁)

ゆペンダントスルホン酸基を有するポリヒダントイン及びその製造法

创特

願 昭51-97418

②出

頭 昭51(1976)8月17日

⑫発 明 者 原重義

日野市多摩平3-18-4

划発 明 者 岩田薫

日野市多摩平3-18-4

同 森與

日野市多摩平3→18-4

砂出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

份代 理 人 弁理士 前田純博

明細 書

1. 発明の名称

ペンダントスルホン酸素を有するポリ ヒダントイン及びその製造法

- 2. 特許請求の範囲
 - 1. 下配一般式(A)

$$-Hy-B-$$

$$(SO_{\delta}H)_{n}$$

レ但し式中 ─ Hy ─ は式

 %以上が芳香族核炭素原子である(2+p)価の有機基の少なくとも一種を示す。 また−80gHはRの芳香族核炭素原子に結合し、pは下記で定録される平均値を示す。

pの平均値=q×(R中の芳弥族核炭素原子の総数の平均) 6 ことで q は 0.0 1 ~ 1.5 の 範囲 を 示す。 で表わされる絵返し単位より主としてなるべ

て表わされる網路に単位エリエとしてなる。
ンダントスルホン酸素を有する災質的に銀状のポリレダントイン。

2 下配一般式(B)

(但し品・品・R。及びR.は同一又は異なる水素原子又は一価の有機基を表わす。 なお上記式はその左右を逆にした形をも 包含する)で表わされるヒダントイン骨格の少なくとも一種を示し、Bは平均炭素数が6~49でありそのりちの49%以上が芳香族核炭素原子である二価の有機素の少なくとも一種を示す。

で表わされる鉄返し単位より主としてなるポリピダントインを、スルホン化剤によつて不 活性軽蔑の存在下又は非存在下にスルホン化 することを特徴とする下記式(A)

$$\begin{array}{ccc}
- \mathbf{H} \mathbf{y} - \mathbf{R} - & & \\
1 & & \\
(\mathbf{SO_4} \mathbf{H})_{\mathbf{D}}
\end{array}$$

-但し式中一Hy - の定義は前配と同じ、 R-は平均炭素数が 6 ~ 4 0 であり、 そのう ち 4 0 %以上が芳香族核炭素原子である (2+p) 価の有機基の少くとも一種を 示す。但し- SO₅Hは R の芳香族核炭素原 子に結合し、p は下配で定義される平均 値を示す。

pの平均版=q×(R中の芳香族核炭薬原子の総数の平均) 6 - CC で q は 0.0 1 ~ 1.5 の 範 朗 を 示 す。

重合体は製原が容易であるために逆長清膜・イオン交換膜等の用途に特に適している。

かかる目的に用いられる重合体の主領構造は、 郵直で且つ化学的に安定である事が、 前述の四 く、 フイルム形成性・耐薬品性の見地から必要 とされる。

そこで本発明者は、かかる条件に適合する重合体としてポリヒダントインに着目し、その主知中に含有される芳香族核に一定範囲のスルホン酸茶を導入する事によつて、フィルム形成性と化学安定性を禁錮したイオン交換基合有重合体が得られる事を見出したものである。

ポリヒダントインを、好ましくは非対称原に 製削して逆長透膜として使用する事は、本発明 者によつて既に提案されている(特開昭 4 9 -3 3 8 8 8 号公報 8 照)。

イオン解釈性基を含まない過常のポリヒダントインの非対称際は、 良好な皮膜形成性によって、 高い排除率と化学安定性に優れているが、 親水性が充分でなく、 従つて水透過性が用途に 特昭昭53-23398(20

で表わされる路返し単位より主としてなるペンダントスルホン 配茶を有する実質的に始状のポリヒグントインの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規な総状イオン交換基含有重合体に関するものである。更に詳しくは、主題に 方程展 基を含有するポリヒダントインの芳香族 板にスルホン酸基を一定触聞量有する新規な、ペンダントスルホン酸基を有する実質的に強状のポリヒダントイン及びその製造法に関するものである。

従来、カチオン交換基を有する頂合体は数多く知られておりイオン交換影照。 就気透析態。 逆及透膜等広い用途に用いる試みが行われている。 就中、 款用途は今後、 水処理を中心に応用飯即が広がる可能性が大きく、 フイルム形成性が良好で、 かつ耐楽品性に優れたイオン交換薬含有度合体が強く望まれている。

時に、イオン交換基を導入した後も、 実質的 を鎖状を維持し可容性でフィルムに加工しりる

よつては、大きい事が要求される場合がある事が判明した。

そこで、本祭明者等は親水性の大きい無線性 起であるスルホン概葉を主鎖の芳香族核のベン ダント無として導入する際によつて、ドンナン 排除による機根透過膜用の重合体を得る事を試 みた所、 便れた性能を有する蛋合体が得られる 事を見出したものである。

主鎖が芳香族基より主としてなる原合体に、 ペンダントスルホン酸芬を導入したものを選択 性済過跡として用いる例としては従来、ポリー pーフェニレンオキシドにスルホン酸素を導入する例 { Ind . Pag . Chem . Prod . Res . Develop . Vel 10 · 163 · 183 5 (1971) 28 照 } 、 ボリアリーレンエーテルスルホンにスルホン酸素を導入 フェーテルスルホンにスルホン酸素を導入する例 (特開 昭 4 8 - 8 5 2 及び特開 昭 4 8 - 8 5 3 号公職 4 8)が知られている。 これらの重合体の場合に比して本発明のスルホン化ボリヒダントインは、皮膜形成性が優れており、 腰に成形した場合の強度が疲めて大きい。 この事は形を 5 た場合の如くる圧下、 きびしい条件下で用いられる場合には、 痛わめて有利な特徴となりうるものである。

すなわち、本発明は(I)下配一般式 [A]

で扱わされる機返し単位より主としてなるボリヒダントインと、スルホン化剤によつて不活性 異似の存在下又は非存在下にスルホン化することを特体とする前配式 (A) で表わされる過返し 単位より主としてなるペンダントスルホン酸素 を有する実質的に鎖状のボリヒダントインの製 造法である。

本発明における前記式 [A] 及び [B] において

.特班昭53-23398 (3)

(B)

(但しR・R・RA及びRAは同一又は異なる 水素原子又は一価の有機基を教わす。なお 上記式はその左右を逆にした形をも包含す る)で表わされるドダントイン骨格の少な くとも一種を示し、Rは平均炭素数が6~ 40であり、そのうちの40%以上が芳玲 族核炭素原子である(2 + p) 価の有機 の少なくとも一種を示す。また一80。日は B の芳香族核炭素原子に結合し、pは下記で 定業される平均値を示す。

-但し式中-By-は式

(但し凡, 凡, 凡, 及び R, は同一又は異なる水紙 原子又は一個の有機基を示す。 ここで上記式は その左右を逆にした形をも包含する。) で表わ されるヒダントイン環の少なくとも一種である。 上配ヒダントイン環を形成している凡, 凡, 凡, 他 のよとしては同一又は異なる水無原子又は一個の 有機基であるが一個の脂肪疾基・脂溢疾患・ を表するが、 を表すれても用いられるがメテル基・ テルギ・シクロへキシル薬取いはフェニル トリル苯等の男地から際に好ましい。

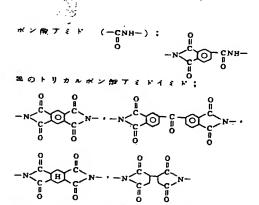
本発明に於る前配式 [A] 及び [B] 中、 R は平 均炭素数が 6 ~ 4 0 であり、 その中 4 0 %以上 が芳香族核炭素原子である 2 価の有機基の少な くとも一種を殺わす。 個々の R を構成する (2

+p)鉦又は 2 師の有機夢としては、殷訪族差⁵ 脂類族益・芳香族美等が挙げられるが、更にこ れらが酸丁ミド及び/又はイミド結合により精 合された基準も包含される。但し、本発明の特 帯とする所は前述の如くポリヒメントインの侵 れた物理的,化学的性質に加えてその主領中の 芳裕族英の一部をスルホン酸で物換することに ある。従つてかかる意味に於てヒダントイン環 に対してRが大きすぎてもその特徴が輝れるし 又Rを構成する薬の中、芳香族為の愛が少いと スルホン酸を導入するサイトが少くなり、ペン メントのスルホン鉄灰の効果が薄れる。従つて、 本条例に於る余体のRの炭素数の平均値は6~ 4 0 の必囲に副限され、かつ R を構成する全規 影の中的40%以上が芳香族核を構成する必 磐がある。 Rの平均炭素数が6未満では芳香核 の沒有米が少なく、又40%より多い場合はヒ ダントイン達に対しR基の効果が強くなり、ヒ ダントイン痛の持つ痛性・飛水性等の遅れた効 乳がそこなわれる。 又 R を構成する全炭素数の

特別的53-22398 (4) 中芳香族核が 4 0 米未和であるとおのずからス ルホン概義の導入が困難になり、本発明の特徴 が招なわれる。

本条明に於てRとして好意に用いられる簡肪 族巻としては、例えば+CR₁-7:_{2~20}・

~ CH₂ ○ CH₂ — 等のフラアルキル基等が挙げられる。さらに脂肪族 茶・脂 扱族 茶・芳香族 茅を 新合する酸フミド及び/又はイミド紹合等の異 糖給合林として好 適に用いられるものは、カル



等のテトラカルボンドジイミド結合等が垂げられる。

本条明に於るペンダントスルホン酸素を有するポリヒダントインのスルホン化率 p は、その平均質を

pの平均能=q×(R中の芳香族核炭素原子の絵数の平均) 6 の 形 で 示 す と 、 q = 0.0 1 ~ 1.5 、 好 ま し く は 0.0 3 ~ 1.0 の 間 が 用 い ら れ る。

本発明におけるスルホン化ポリヒダントイン



の重合度は、粘度で示すととができるが、本祭 明の宴合体は典型的な高分子電影質率動を示し 希育群族では粘度が著しく増大し所請 Puona の 粘度式に従う。

従つてその粘度は 0.5 9 / dl (解媒) 粘度の高速度で制定した値が分子 ぎの欠度として好ましい。本条明におけるスルホン化ポリヒダントイン 食合体の粘度は、かようた高海豚で耐定した対数粘度として表わして 0.2 ~ 5.0 dl / 9、好ましくは 0.4 ~ 4.0 dl / 9、特に好ましくは 0.5 dl / 9以上が有利である。

また本発明の重合体は削配式で表わされるスルホン化ヒダントイン単位が全体返し単位当り70%以上、好まじくは80%以上であるのが発ましい。

本発明に於るペンダントスルホン酸薬を有するボリヒダントインの製造万法は特に限定されないが、一般的には、

(I) ポリヒダントインをスルホン化剤によるス ルホン化する方法

特別昭53-23398(5)

(前) スルホン酸塩を有するモノマーを用いてポリヒダントイン化する方法。

しかしながら、本条明に於ては、一旦スルホン酸基を持たないポリヒダントインを合成した 後好ましくは不估性終剤の存在下で、クロルスルホン酸・発煙酸酸等のスルホン化剤によつて 必労者のスルホン酸法を導入する方法が提供される。

本発明に用いられるスルホン化前のボリヒダントインは例えば次の如き方法により工祭的に 製造される。

- (イ) ヒダントイン娘舎有モノマーを重合せしめる方法。

本発明に於て用いられるスルホン化剤として

和性を有し、多くの場合は帮剤となる為反応**試** 剤だけでなく探剤として好適に用いられる。

本祭明の実施に当つてはヒダントイン重合体に発煙鋭酸又はクロルスルホン酸を混合し、ヒダントイン重合体の反応性に応じて常似又は加熱下、或いは反応性が高い場合は冷却下で行なりことができる。

本祭明に於るスルホン化ヒダントインのスルホン化度は、用いるヒダントイン重合体の反応性、選択する反応素(即ちスルホン化剤の機械、例えはクロルスルホン酸によるか発煙硫酸によるスルホン化か)、又無解剤系で行うか腎剤系で行うか、使用する腐剤の積燥、使用する反応試剤の耐、反応温度、反応時間により馴染される

本発明に用いられる硫酸は一般的には溶剤無て使用する為逸劇に用いられる。又クロルスルホン酸の使用がは使用ヒダントイン取合体に対し、1 型質%~5 0 倍の範囲、好選には3 重量%~2 0 倍の範囲が用いられる。使用されるク

本祭明のスルホン化の際用いられるでは不体はクロルスルホン酸・発煙硫酸に対して変質的に仕活性である溶剤であればよい。かかメチレン・クロロホルム・ジクロルエタン・ルリフロルエタン等のヘログン化炭化水素が好形にしている。一般的について、クロルスルに、クロルスルは、クロルスルは、クロルスルは、クロルスルは、クロルスルは、クロルスルは、クロルスルは、クロルスルは、クロルスルは、クロルスルは、クロルスルは、クロルスルは、クロルスルは、クロルスルは、クロルスルは、クロルスルは、でも観響する意味で不活性の関でもれる。

上記ハロゲン化談化水素はクロルスルホン像と混合し、かつ不活性であるばかりでなく、 ヒ ダントイン重合体の良好な溶剤であつたり又は 膨続する能力がある為に好適に用いられる。

又、発煙硫酸・クロルスルホン酸は本発明に 於て用いられるヒダントイン重合体の良好な親

ロルスルホン酸の骨は、即ち溶剤系で行う場合 は原則としてはクロルスルホン酸は反応剤とし て使われる為その使用骨は少くとも良いが、無 溶剤系で行う場合は反応試剤が反応溶剤を敷ね る為一般的には過剰で行われる。

一般的について使用するヒダントイン重合体 の芳香族基に、例えば

この代子供与性の総合素がついている場合は反応性が高く、従つて虚和な反応条件下で行われるが、使用するヒダントイン兼合体の芳香族素に例えば、一Cー・ーSO₂ー等の電子吸引性の総合

※がついている場合には逆に反応性が低く、従って背筋を反応条件下で行われる。

又一般的に密削系で反応を行う場合は密削の 額性が高く、使用するヒダントイン 取合体を密 解する場合、或いは溶解しなくとも影響させる 場合は認和な反応条件で行われるが、 密剤の優性が低く、 育合体との親和性が低い場合は苛酷な反応条件下で行われる。

本祭明に於て用いられる反応思度は、一般的には一10℃~150℃、好ましくは一5℃~110℃の範囲である。それ以下では反応が実施的に非常に遅くなり、又それ以上では重合体の主線の切断器の好ましくない副反応が生じる。

又、反応時間は毎束されるスルホン化度及び前配の触的子に依存するが、一般的には10分~20時間、好適には20分~15時間の範囲が用いられる。それ以下では反応が十分進行しない。又それ以上にしても時間を無長する効果がない。

スルホン化ヒダントイン重合体は再次戦・終 耐洗・水洗等の方法で精製することが出来る。 又スルホン化ヒダントイン重合体の構造及びス ルホン化既は赤外吸収スペクトル・核密気共鳴 スペクトル・元繁分析・簡定等の方法により礎 設することが出来る。...

穿施例 1

特房間53-23398 (6)

本系明により得られたスルホン化ヒダントイ ン重合体は原状に成形することにより機械的強 氏・耐楽品件・耐加水分解性・耐熱性の優れた 物理的・化学的性質を有するイオン交換服を很 ドンナン平衡原理に無く、電気洗析線・遊表流 服器の形で例えばメッキ売静水の処理・鉄・り ン辟処理・洗浄水の処理・化学工業の含金属で ロセス水の処理・治金・鉱山排水処理等の薫金 梅の回収:食品工事プロセス水処理・酸点工業 水処理器の蛋白・糖類・酵業の回収:低層塗装 冼 存 水 処 理 ・ 水 祭 性 参 科 処 理 等 の 参 科 の 回 収 : 含曲排水処理・パルブ排水処理・化学プラント 排水処理・病院排水処理・写真ブラント排水処 理・染料排水処理・農水・カン水の脱塩・都市 下水の回収再使用等水資源の確保:低子工業用 洗浄水・薬用蔽無の超純水の製造時の広い用途 を有する。

以下に実施例を掲げて本発明を詳述する。実 施例は畝明のためであつてそれに限定されるも のではない。

た塩化水素を除去し、乾燥するとフレーク状の 白色ボリマーが得られる。とのものの赤外吸収 スペクトルは図1-bに、又スルホン化前のヒ ダントイン重合体の赤外吸収スペクトルを図1 一 ■ に示す。 図に示す如く、 2500~ 3700 cm ' 1080cm ' 1020cm ' バスルホン 酸基の導入に基く特徴的な吸収が認められる。 又ヒダントイン結合に基づく1720㎝ 及び 1780㎝ の毎性吸収は変化していない。又 このもののN-メチルピロリドン中で30℃・ 0.5 %溶板で対数粘度は 2.7 dl/g で主鎖の切 断が認められないばかりか、高分子電解質萃動 により粘度の増加が認められスルホン酸基が導 入されていることが示された。又和薄唇蔽粘度 の森旺依存性は Puoss の式を満足し、明らかに 高分子電解質の萃购を示している。又との重合 体を¹ N-KOHに長彼してポリマーを炉別した 喪 版 を 1 N−HC 8 で 逆 備定 て 求 め た イ オ ン 交 換 敢は 2 2 3 ミリ当当/ 9 であつた。 このポリマ 一の元素分析値はC 5 6. 6 3 %・H 4. 3 2 %・

特開閉53-- 23398 (7)

N 7. 6 3 % · S 7. 5 2 %でイオン交換量 2. 2 3 ミリ当番/9 として計算した理論値 C 5 6. 9 8 % · H 3. 9 4 % · N 7. 8 2 % · S 7. 1 6 % と良 好な一致を示した。

実施例2~5

で示されるヒダントイン順合体を実施例 1 と同様な方法で種々の条件でクロルスルホン酸によりスルホン化した。スルホン化の条件及び結果を表 1 に示す。沿られた東合体の赤外吸収スペクトルは図 2 a - d に示す。

	ヒダントイン	クロルスル	反応	商下時間/撥件	対数	イオン交換		元 2	\$ 55	打 值	
	重合体	ホン爾	熟度	時間	粘度		,,,		- //	91 ms	
	g	9 (Ex)	(T)	(時間/時間)	de/9	ミリ当量/9		С	H	N	S
実施例 2	1 1.8	4.7	80	6/2	1.8	0.4 6	理論値	66.83	4.61	9.17	1.47
	1	(0.04)					突趙慎	66.46	4.26	9.5 2	1.32
实施例 3	1 1.8	3 7	65	7/1	1.7	0.2 7	理論傳	67.90	4.69	9.32	0.85
	İ	(0.034)					实超值	67.68	4.38	9.5 2	1.20
实施例 4	1 1.8	3.3	5 5	6/1	1.4	0.10	理論領	68.82	4.76	9.44	0.32
		(0.028)	l		}		突絕領	68.72	4.5 3	9.21	046
实施例 5	1 1.8	7. 1	80	7/2	2.2	1.7	理論値	6035	4.17	8.2 8	5.2 1
		(0.06)	Į			!	実制値	6 0.5 3	4.72	8.13	5.53

实施例 6

で示されるヒダントイン 食合体 (N - メチルビロリドン中、30 ででの対数粘度 0.5 3 他/ 9) 5.8 9 を 50 世の塩化メチレンに都解した器板とクロルスルホン酸 1.5 9 (0.0 1 3 モル) を 30 世の塩化メチレンに褶解した鉛板を 20 世

の塩化メチレンに帯にはげしく治痒しながら 40℃・5時間间時滴下する。反応が進行して ゆくに従つて白色の北峻が生じ、更に重合体が 分離してくる。簡下終了後更に同温ではげしく 申押を続ける。反応終了後程棋を減圧額表し、 NMPに俗解してセトンで再改殿し、更に水中 に被衝し衝噪すると、フレーク状の白色ポリマ ーが得られる。このものの赤外吸収スペクトル は2500~3700cm 及び1080cm 近 傍にスルホン酸盐の導入に蒸く特徴的な吸収が 砂められる。又ヒダントイン結合に基く1780 cm 7 及び 1 7 2 0 cm 0 の特性吸収は変化してい ない。又とのもののN-メチルピロリドン中 3 0 ℃ ・ 0. 5 % 塔 薇 で 顔 定 し た 対 数 粘 废 は 0.52 dl/gで主鎖の切断が認められないはかり、高 分子確解質感動により粘度の環加が認められる ルホン伊恭が導入されていることが示された。 又格謝密板粘度のぬ度依存性は Puoss の式を構 足し、明らかに高分子電解質の挙動を示してい

に特徴的な吸収が現われ、又1780・1720 cm のヒダントインに基く特性吸収及び 1666 cm のアミド結合に基ずく特性吸収1240 cm 1 のエーテル結合に基ずく特性吸収は変化なかつ た。又このもののN-メチルピロリドン中30 C・ 0.5 % 溶液で削定した対数粘度は 1.3 dl./ タで主角の切断が認められないはかりか、希謝 格務粉度の適度依存性は Puone の式を満足し、 明らかに高分子電解質の蒸動を示している。又 との頂合体を実施例1 に示した方法で求めたイ オン交換質は 1.49 ミリ当世/タであつた。と のポリマーの元案分析値は C 6 0.15%・3.15 % · N 1 9.0 2 % · 8 4.2 5 %でイオン交換量 は1.49ミリ当量/9として計算した理論値C 6 0. 4 1 % · H 3. 4 6 % · N 9. 6 1 % · 8 4.77 %と良好な一般を示した。

実施例 8

特別昭53-- 23398 (8)

奥施例 7

£.5.

で示されるヒダントイン重合体 8 9 を氷冷下 3 0 9 のクロルスルホン酸に溶解し、室温で 12時間反応せしめると褐色の粘稠な形骸を得 る。得られたドープを大量の水に投入して水洗 し、更に一夜慢費して乾燥すると、炭褐色のフ レーク状のポリマーが得られる。とのものの赤 外吸収スペクトルは2000~2700cm · 1080 cm 1 1010 cm 1 に特性吸収が現わ れ、逆に1440 cm 2 及び610 cm 0 の吸収が 弱まつた。又1780 cm B び1720 cm 0 ヒダントインの特性吸収及び1650cm⁻¹のア ミドの特性吸収はスルホン化される前と比べて 変化がたかつた。又とのもののN-メナルビロ リドン中30℃・0.5%搭被で勘定した対数粘 度は 0.68 dl/ 9 で又粉薄溶液粘度の沸度依存 性はFaossの式を満足し、明らかに高分子電解 質の挙動を示している。又との重合体を実施例 1 に示した方法で求めたイオン交換番は 0.7 4 ミリ当量/9であつた。とのポリマーの元矣分 折值はC 6 2 2 1 %, H 4. 3 5 %, N 1 2 9 1

※・S 2 3 5 %で 0.7 4 ミリ当 数 / 9 として計 質した理論値 C 6 2 5 3 %・H 4.0 1 %・N1 2 8 7 %・S 2 3 6 %と良好な一致した。

实施例 8

で示されるヒダントイン取合体 2 9 を 1 5 9 の クロルスルボン 際に 容解し、 8 0 ℃で 3 0 分間 加熱反応せしめると 愚褐色の 転倒 な ドーブを 得る。 神られた ドーブを 大智の 水に 投入して 水洗し、 更に一夜を使して 乾燥すると、 褐色の の外外 収スペクトルは 2 1 0 0 cm ~ 3 7 0 0 cm ~ 1 0 8 0 ・ 1 0 2 0 cm ~ 1 7 8 0 cm ~ 1 7 2 0 cm ~ 2 0 元 1 7 8 0 cm ~ 1 7 2 0 cm ~ 2 0 元 1 7 8 0 cm ~ 2 0 cm

ボリマーが得られた。 このものはスルホン化に ** すく赤外吸収スペクトルを示し、 1 7 7 0 cm⁻¹ 及び 1 7 2 0 cm⁻¹ のヒダントイン邪に無く弊性 吸収は不変であつた。 又このものの Nーメチルピロリドン中 3 0 でで 創定した対数 結 曜 は 0.42 dl/g であつた。 この前合体の契縮例 1 に示した 万法で求めたイオン交換 母は 1.5 6 ミリ当世 / g であつた。 このボリマーの元素分析値は、 C 5 6.1 4 % , H 4.8 3 % , N 1 1.3 5 % , S 5.4 3 % で 1.5 6 ミリ当母 / g として計 類した 準論値 C 5 6.2 4 % , H 4.7 2 % , N 1 0.9 3 % , S 5.0 1 % と良好な一致した。

实施例11

$$\begin{array}{c} CH^{*} & CH^{*} & CH^{*} \\ CH^{*} & CH^{*} & CH^{*} \\ CH^{*} & CH^{*} & CH^{*} \end{array}$$

で示されるヒダントイン 真合体 3 タを 1 0 %の **3 酸化イオウを含む発煙銃酸に 3 0 9 化器能 し 8 0 ℃で 1 時間加熱反応せしめると無褐色粘稠 特品四53-23398 (9)

3 0 ℃ ・ 0.5 % 解解で制定した対数粘度は 0.87 de / 9 で又稀薄解 新版の 海底 依存性は Puome の式を か足し、 明らかに 高分子 駕解 智の拳動を 示している。 又この 取合体 を 安 施 例 1 に示した 方法で 求めた イオン 交換 計は 2.5 0 ミリ当 計/9 であつた。 このボリマーの元 深分析 値は C 5 7.1 5 %・ H.3.4 7 %・ N.8.7 1 %・ S.8.25 %で 2.5 0 ミリ 当 計/9 として計算した 迷 節値 C 5 7.6 1 %・ H.3.5 7 %・ N.8.7 6 %・ S.8.0 3 %と 良好 な一 改を示した。

実務例10

で示されるヒダントイン重合体の粉末 3 9 及び 5 9 のクロルスルホン餅 5 9 を 1 0 0 並の 1.1.2 ートリクロルエタンに加え 1 0 0 でで 1 0 時間 加熱捜する。得られたスラリーを実施例 1 と同様な方法で後処理すると表現色のフレーク状の

たドーブを得る。とのドーブを大番の水に投入して水洗し、更に一夜喪荷して乾燥する。との。 8 色のフレーク状のポリマーが得られる。との 8 色のの赤外吸収 スペクトルはスルホン化に 茶づく 特性吸収を示し、 ヒダントイン 場に 茶がく 特性吸収を示し、 ヒダントイン 場に 大づく キャビロリドン中30℃で 創定 した 対数 粘度 傾 1 に示した 方法で 求めた イオン交換 都は 0.34 ミリ当 章 / 9 であった。 このボリマーの元 案 分析 値は C 5 4.5 3 %・ H 4.9 1 %・ N 9.3 2 %・ 6 1.3 2 % でイオン 交換 番を 0.3 4 ミリ当 4 / 9 として 計算 した 理験 値 C 5 4.2 9・ H 4.8 8 %・ N 9.0 5 %・ 8 1.0 9 % と 良好 な一致 した。

#: 0 CNH+CH,),),

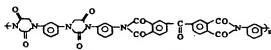
で示されるヒダントイン重合体 3 9 を 5 %の 3

夹船例12

酸化イオウを含む発煙硫酸309に搭解し、 4 0 でで11時間加熱反応せしめると無褐色粘 稠なドープを得る。このドープを大量の水に投 入して水洗し、更に一夜皮惜して乾燥すると、 **炎褐色のフレーク状ポリマーが得られる。との** ものの赤外吸収スペクトルはスルホン化に基づ く特性吸収を示し、ヒダントイン環に基づく特 性吸収は不変であつた。又とのもののN-メチ ルピロリドン中、30℃で翻定した。対数粘度 は0.58世/タであつた。この重合体の実施例 1 に示した方法で求めたイオン交換質は 0.7 8 ミリ当量/9であつた。とのポリマーの元米分 折值は、C67.15%・H7.38%・N4.58 % · S 2. 7 9 %でイオン交換的を 0. 7 8 ミリ当 常/9として計算した理點値 C 6 7.2 6 %・H 7.21% · N 4.36% · S 2 5 0 % と艮好な一 敛を示した。

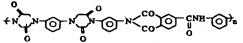
柴施例13

式:



4. 図面の無単な説明

図1- a 及び1-b はそれぞれ。実施例1のヒダントイン 基合体及びスルホン化ヒダントイン 事合体の赤外吸収スペクトルを示すものであり、



実施例14

式:

到

図2-4,2-b,2-c及び2-dはそれぞれ実施例2,3を4,5で得られたスルホン化 ヒダントイン重合体の赤外吸収スペクトルを示すものである。

等 許 出 顧 人 帝 人 株 式 会 社 代理人 弁理士 前 田 網 博 手 統 補 正 警 (方式) 昭和51年11月/5日

特許庁長首殿

1. 事件の数示

特順昭 5 1 - 974 18 号

2. 発明の名称

ペンダントスルホン酸基を有するポリヒダントイン及びその製造法

3. 横正をする者

事件との関係 特許出顧人

大阪市東区南本町1 T E 11番地 (300) 帝 人 株 式 会 社 代表者 大 毘 笄 三

4. 代 理 人 東京都千代田区内学町2丁目1番1号

(仮)野ピル) 市 人 株 式 会 社内 (7726) fi発生的 田 純 博

5. 補正命令の日付

4 5. 糖正の対象

明顯書の「図面の簡単な説明」の概

7. 6. 補正の内容



報 # 5 2 年 7 日 / 3 h

手 統 補 正 曹

特許厅長官殿

1. 単作の設示

特顧服 5 1 --- 97418 - 37

2. 16 111 10 2 16

ペンダントスルホン酸蒸を有するポリヒダントイン及びその製造法

3. 補田をする者

事件とい関係 特許出願人

to the second

性質能下代用用/P3 何町 2 「日 (前 野 ロ ル) 第 人 徳 式 会 (7726) mm (前 田 朝 週間で (505 4 4 6 1 高 由

5. 新北一村男

明維書の「発明の幹額な影明」の概

6. 椭形の内容

(1) 明顯音解14頁4行の「久良」を「尺度」

特路府53-23398(12)

Ŀ

뇞

(1) 明細書第85頁下から5行目の「細1ー a

(3) 同館 5 6 頁 1 行目の「脳 2 - a 、 2 - b 、 2 - c 及び 2 - a はそれぞれ」とあるを「脳

ー4はそれぞれ」と訂正する。

及び1~8はそれぞれ」とあるを「四1中ド

かける 1-4 及び 1 - りはそれぞれ」と訂正す

2 中にかける 2 - a 、 2 - b 、 2 - C 及び 2

(2) 阿飾 1 6 頁 7 行の「仕価性」を「不価性」と訂正する。

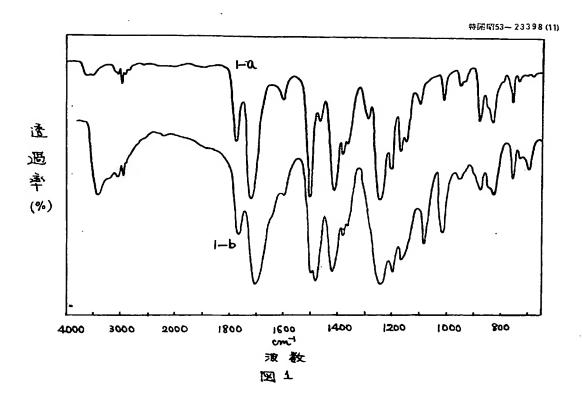
(a) 関係25页6行の「HHP」を「Hーメテルピロリレン」と訂正する。

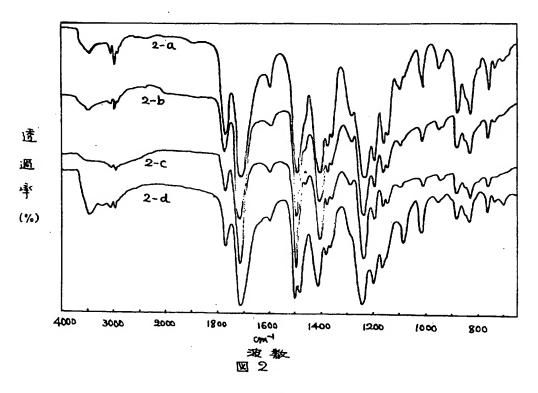
(4) 同郷2 4 頁 9 行目の

Φ.

(8) 向第34寅1行の化学式を下記の通り訂正

-582-





特昭昭53-23398 (13)

(6) - 岡第35買1行の化学式を下配の通りとす

THIS PAGE BLANK (USPTO)

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)